

98-0254/K-1415

- 19. Japan Patent Office (JP)
  - 12. Unexamined Patent Gazette (A)
  - 11. Unexamined Patent Application [Kokai] 3-193666
  - 43. Unexamined Publication Date: August 23, 1991
- 

|                           | ID    | Office      |
|---------------------------|-------|-------------|
| 51. Int. Cl. <sup>5</sup> | No.   | Control No. |
| C 04 B 35/58              | 102 H | 8821-4G     |
|                           | 102 S | 8821-4G     |

Number of Claims: 5

Examination Not Requested Yet (6 pages total in original)

-----

- 54. Invention Title: Silicon Nitride Ceramic Manufacturing Method
  - 21. Application Number: 1-330195
  - 22. Application Date: Dec. 20, 1989
  - 72. Inventor: Shigeru Iida, INAX, Inc., Tokoname City
  - 72. Inventor: Masako Miura, INAX, Inc., Tokoname City
  - 72. Inventor: Hideo Iijima, INAX, Inc., Tokoname City
  - 71. Applicant: INAX, Inc., 3-6 Koie Honmachi, Tokoname City, Aichi Prefecture
  - 74. Agent: Kazuo Yoshida, Patent Agent
- 

#### SPECIFICATION

##### 1. INVENTION TITLE

Silicon Nitride Ceramic Manufacturing Method

##### 2. CLAIMS

(1) A silicon nitride ceramic manufacturing method,  
wherein:

the starting material is an initial powder mixture for sintering which contains silicon nitride powder as its main component and zircon powder with average grain size 0.1~5  $\mu\text{m}$ , and which forms a liquid phase at temperatures below the decomposition temperature of the silicon when sintering,

and this is fired at temperatures above the zircon decomposition temperature to produce a sintered body in which tetragonal zirconia is uniformly dispersed in the intergranular glass phase of silicon nitride grains.

(2) A silicon nitride ceramic manufacturing method as cited in claim (1), wherein said zircon powder is present in the range 0.5~20 wt%.

(3) A silicon nitride ceramic manufacturing method as cited in claim (1) or (2), wherein an oxide sintering aid is present in said initial powder mixture for sintering.

(4) A silicon nitride ceramic manufacturing method as cited in claim (3), wherein said oxide sintering aid is present in the range 1~25 wt%.

(5) A silicon nitride ceramic manufacturing method as cited in claim (3) or (4), wherein said oxide sintering aid consists of one or more selected from among  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , spinel, or rare earth element oxides, and at least any of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , or  $\text{Y}_2\text{O}_3$  is present.

### 3. DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

#### INDUSTRIAL FIELD OF APPLICATION

This invention pertains to a silicon nitride ceramic manufacturing method. Specifically, it pertains to technical means for improving the characteristics thereof.

#### PRIOR ART AND PROBLEMS THE INVENTION IS TO SOLVE

Silicon nitride ceramics are [illegible; light?], hard,

strong, and have a small thermal expansion coefficient, so applying these to fields which require high strength at high temperature, high corrosion resistance, and high abrasion resistance has been actively studied.

However, silicon nitride ceramics are strongly covalent, and unlike strongly ionic oxide-type ceramics they are a difficult material to sinter, so when sintering such silicon nitride ceramics various types of aids are usually used. The aids create a liquid phase during sintering and reduce the space between grain and grain, and assist sintering and make [the compact] finer and denser.

However, the mechanical properties of ceramics sintered using such aids are largely controlled by the properties of the glass phase present at the grain boundary. Therefore improving the mechanical properties of ceramic has been carried out by strengthening this intergranular glass phase. One such method is to add zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) powder to the initial powder mixture for sintering, and cause  $\text{ZrO}_2$  to disperse in the intergranular glass phase through sintering.

Nevertheless, when  $\text{ZrO}_2$  powder is added, it is necessary to use a rather large sized  $\text{ZrO}_2$  powder, and in this case the amount added must be large in order to obtain a constant effect. If the amount added is large, tetragonal zirconia undergoes a phase shift to a monoclinic form when the initial powder mixture is cooled after sintering. This creates microcracks in the matrix due to cubic expansion.

It is also possible to use very fine grains of zirconia, but

in this case it is very difficult to cause the zirconia grains to disperse uniformly, and their effect is reduced.

On the other hand, another possible method is to add a compound which undergoes thermal decomposition when sintered and forms zirconia. Examples of this compound include hydroxides, carbonates, borates, acetates, chlorides, etc.

Nevertheless, these compounds create gas when they decompose, and this gas has the problem of exerting a negative effect on the sintered body. Also, these compounds decompose and form tiny zirconia grains when sintered, and this decomposition occurs at temperatures below the temperature which creates the liquid phase, so the tiny zirconia grains which are created are not uniformly dispersed, and grow into coarse grains in the course of raising the temperature. When zirconia grows into coarse grains, the zirconia which became tetragonal during sintering once again undergoes a phase shift to a monoclinic form when cooled, creating microcracks in the matrix.

On the other hand, there is a method known in the field of alumina ceramics in which zirconia is added in the form of monoclinic zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) powder, which forms zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) when sintered and strengthens the sintered body (Unexamined Patent 61-26558). However, in this strengthening mechanism the tetragonal zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) which shifted from the monoclinic form during sintering shifts back to the monoclinic form again in the cooling process after sintering ends, and the volume change when this occurs applies compressive stress inside the matrix, and provides a bias corresponding to the stress accompanying rapid

heating and cooling. In addition, the products created by the decomposition of zircon ( $\text{ZrSiO}_4$ ) during sintering react with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and create mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ), and this suggests a contribution to strengthening the sintered body.

On the other hand, Examined Patent 61-32274 discloses a technique in which  $\text{Si}_3\text{N}_4$  is pulverized to  $0.2\sim0.05\ \mu\text{m}$  using pulverizer consisting of zirconium silicate, and the powder is sintered in the temperature range  $1,700\sim1,900^\circ\text{C}$ . The patent indicates that sintering properties are improved by this method, but this publication says nothing whatsoever regarding the strengthening mechanism based on a  $\text{ZrO}_2$  phase shift, and the aforesaid improvement in sintering properties is produced by a special surface structure of the powder grains due to the pulverizing process, and it is this which improves the sintering properties.

#### MEANS FOR SOLVING THE PROBLEMS

The present invention took into account the aforesaid matters, and provides a method of obtaining a zirconia-strengthened silicon nitride ceramic by a completely novel method. In essence, the starting material is an initial powder mixture for sintering which contains silicon nitride powder as its main component and zircon powder with average grain size  $0.1\sim5\ \mu\text{m}$ , and which forms a liquid phase at temperatures below the decomposition temperature of the zircon when sintering, and this is fired at temperatures above the zircon decomposition temperature to produce a sintered body in which tetragonal

zirconia is uniformly dispersed in the intergranular glass phase of silicon nitride grains.

#### OPERATION AND EFFECT OF THE INVENTION

The present invention first creates a liquid phase in the process of sintering the initial powder mixture, and then the zircon contained in the powder mixture decomposes to  $ZrO_2$  and  $SiO_2$ . The zirconia ( $ZrO_2$ ) created when this occurs has an extremely small grain size, and a liquid phase already exists at the grain boundary, so after it is formed it quickly disperses uniformly in the liquid phase. Unlike compounds such as hydroxides of Zr, not much gas is produced by this decomposition, so there are essentially no negative effects due to gas production.

Now, the effect of the liquid phase created when carrying out sintering causes the silicon nitride grains to fire and harden densely, and then the liquid phase becomes a glass phase through cooling.  $ZrO_2$  is uniformly dispersed in this glass phase, so the glass phase is effectively strengthened. Consequently, the ceramic's mechanical strength (for example, its bending strength and toughness) also become excellent, and its chemical resistance also increases because Zr is included in the intergranular glass phase.

The  $ZrO_2$  becomes tetragonal at the high temperature of sintering, and maintains a quasi-stable tetragonal form even in the subsequent cooling process, and strengthens the intergranular glass phase.

A feature of the present invention is that the zircon present in the initial powder mixture decomposes and forms zirconia after the liquid phase is formed during sintering, so the tiny grains of decomposed and created zirconia immediately disperse uniformly in the liquid phase after they are created. Thus the tiny grains of created zirconia do not undergo crystal growth and become large in the subsequent heating. Consequently, this does not create the problem in which nearly all of the tetragonal zirconia phase shifts to the monoclinic form again in the process of cooling the sintered body, and cracks do not form in the matrix.

That is, zirconia may undergo a phase shift to the monoclinic form in the process of cooling the sintered body if powdered zirconia is added at the beginning or if fine zirconia is created by decomposition through the addition of hydroxides of Zr but a liquid phase is not created so grain growth occurs in the subsequent heating. But in the present invention the fine zirconia created by decomposition (it has a smaller grain size than the phase shift grain size) quickly disperses in the liquid phase, so this zirconia maintains its fine grain state even during the subsequent heating process, and as a result it maintains its tetragonal form as-is when cooling the sintered body and effectively strengthens the glass phase.

Furthermore, adding zircon to alumina ceramics is known as described above, but that strengthening mechanism is one which is completely different from the present invention's strengthening mechanism.

Examined Patent 61-32274 also combines  $S_3N_4$  with zirconium silicate, but this is a technical means for increasing its sintering properties, and that mechanism too is one based on a pulverizing process when making the powder and operates by giving the grain surface a special surface structure. It is fundamentally different from the present invention.

In the present invention the zircon grain size needs to be in the range 0.1-5  $\mu m$ . This is because if it is smaller than 0.1  $\mu m$  obtaining a uniform mixture is difficult, and if it exceeds 5  $\mu m$  the zirconia formed by decomposition becomes large and coarse.

The zircon present in the initial powder mixture also acts as an aid here. The  $SiO_2$  phase at the surface of the silicon nitride surface and the zircon decompose, and some of the  $SiO_2$  and  $ZrO_2$  that is created forms a liquid phase.

Zircon can be present in various amounts, but the preferred range is 0.5-20 wt%. The most preferred range is 1-10 wt%.

In the present invention it is effective to have various oxides present as aids. Providing such oxide-type aids forms a silicate flux during sintering, so the zircon decomposes at a lower temperature, so the zircon which is present is used more effectively. The preferred content range for this oxide-type aid is 1-25 wt%. A range of 2-15 wt% is particularly preferred.

The oxide-type aid should consist of one or more selected from among  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ , spinel, or rare earth element oxides. Of these, those containing  $TiO_2$  are highly effective. Also, a superior effect is obtained by having at least any of  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ , or  $Y_2O_3$  present.



## EMBODIMENTS

Next the features of the present invention shall be explained in additional detail, with the embodiments shown below explained in detail. But these are merely examples of the present invention. It is possible to implement various configurations of the present invention without departing from its essence.

### EMBODIMENT 1

Silicon nitride initial powder with average grain size  $0.6 \mu\text{m}$  and zircon powder with average grain size  $1 \mu\text{m}$  and alumina powder with average grain size  $0.4 \mu\text{m}$  were mixed in a ball mill for 24 hours in ethanol in the amounts shown in Table 1, then dried and granulated to produce a mixed powder. This was formed into  $60 \times 50 \times 5 \text{ mm}$  specimens using a cold isostatic press with pressure  $3\text{t/cm}^2$ , and these were fired at each temperature shown in Table 1 in a nitrogen atmosphere. When the relative density, 3-point bending strength, and fracture toughness (IF method) of the resulting sintered bodies were measured, the results shown in Table 1 were obtained. Furthermore, for comparison the same sort of tests were also performed on a specimen which did not contain zircon.

Table 1

|                | Composition (wt%)       |                         |                  | Firing Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ ) * | Rel. Density (%) | Bending Streng. (MPa) | $K_{IC}$ (MPa $\text{m}^{1/2}$ ) |
|----------------|-------------------------|-------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------------------|
|                | $\text{Si}_3\text{N}_4$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{ZrSiO}_4$ |                                       |                  |                       |                                  |
| This Invention | 85                      | 7.5                     | 7.5              | 1850                                  | 92.0             | 650                   | 6.6                              |
|                | 90                      | 5.0                     | 5.0              | 1800                                  | 93.0             | 620                   | 6.4                              |
|                | 90                      | 7.5                     | 2.5              | 1850                                  | 91.5             | 590                   | 6.6                              |
| Comparison     | 85                      | 15                      | ---              | 1850                                  | 93.4             | 480                   | 5.1                              |

\* Maintained for 4 hours.

## EMBODIMENT 2

Silicon nitride initial powder with average grain size 0.6  $\mu\text{m}$  and zircon powder with average grain size 1  $\mu\text{m}$  and alumina powder with average grain size 0.4  $\mu\text{m}$  and yttria powder with 70% of its grain sizes 1  $\mu\text{m}$  or less were mixed in the compositions shown in Table 2, and then processed in the same manner as the aforesaid First Embodiment and the same measurements were taken. Table 2 shows the results.

Table 2

|              | Composition (wt%)       |                         |                        |                  | Firing Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ ) * | Rel. Density (%) | Bending Streng. (MPa) | $K_{IC}$ (MPa $\text{m}^{1/2}$ ) |
|--------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|------------------|---------------------------------------|------------------|-----------------------|----------------------------------|
|              | $\text{Si}_3\text{N}_4$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Y}_2\text{O}_3$ | $\text{ZrSiO}_4$ |                                       |                  |                       |                                  |
| This Invent. | 85                      | 5.0                     | 5.0                    | 5.0              | 1750                                  | 98.6             | 980                   | 7.9                              |
|              | 85                      | 5.0                     | 5.0                    | 5.0              | 1800                                  | 99.1             | 1010                  | 8.1                              |
|              | 90                      | 2.5                     | 2.5                    | 5.0              | 1750                                  | 97.5             | 950                   | 7.7                              |
|              | 90                      | 2.5                     | 2.5                    | 5.0              | 1800                                  | 97.7             | 950                   | 7.9                              |
| Compar.      | 90                      | 5                       | 5                      | ---              | 1750                                  | 98.5             | 870                   | 6.7                              |

\* Maintained for 4 hours.

The results of Table 1 and Table 2 show that the present invention's specimens are superior with regard to bending strength and fracture toughness values compared to conventional specimens to which zircon was not added.

Applicant: INAX, Inc.

Agent: Kazuo Yoshida, Patent Agent

# AMENDMENT (VOLUNTARY)

March 19, 1991

To: Director-General of the Patent Office

1. Case Indicator:  
Application 1-330195
2. Title of Invention:  
Silicon Nitride Ceramic Manufacturing Method
3. Party Performing Amendment:  
Relationship to Case: Applicant  
Name: INAX, Inc. (047)  
Address: 3-6 Koie Honmachi, Tokoname City, Aichi Prefecture
4. Agent:  
Name: Kazuo Yoshida, Patent Agent (8944) [seal]  
Address: No. 904, Daiichi Chisan Building, 1-3 Somachi,  
Nakamura-ku, Nagoya City  
Phone: 052-451-9300
5. Subject of Amendment:  
(1) Section for Detailed Description of the Invention in  
the Specification
6. Details of Amendment:  
(1) Correct the contents of Table 1 on Page 13 [of the  
original] to the contents of the attached Table 1.  
(2) Correct the contents of Table 2 on Page 15 [of the  
original] to the contents of the attached Table 2.

Table 1

|                   | Composition (wt%)              |                                |                    | Firing<br>Temp.<br>(°C)* | Rel.<br>Density<br>(%) | Bending<br>Streng.<br>(MPa) | K <sub>IC</sub><br>(MPa<br>m <sup>1/2</sup> ) |
|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------------------|------------------------|-----------------------------|---|
|                   | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrSiO <sub>4</sub> |                          |                        |                             |   |
| This<br>Invention | 85.0                           | 7.5                            | 7.5                | 1850                     | 92.0                   | 650                         | 6.6   |
|                   | 85.0                           | 10.0                           | 5.0                | 1850                     | 92.9                   | 635                         | 6.5   |
|                   | 85.0                           | 14.0                           | 1.0                | 1850                     | 93.4                   | 550                         | 5.5   |
|                   | 85.0                           | 14.5                           | 0.5                | 1850                     | 93.4                   | 510                         | 5.2   |
|                   | 90.0                           | 5.0                            | 5.0                | 1800                     | 93.0                   | 620                         | 6.4   |
|                   | 90.0                           | 7.5                            | 2.5                | 1850                     | 91.5                   | 590                         | 6.6   |
| Comparison        | 85.0                           | 15.0                           | ---                | 1850                     | 93.4                   | 480                         | 5.1   |

\* Maintained for 4 hours.

Table 2

|                 | Composition (wt%)              |                                |                               |                    | Firing<br>Temp.<br>(°C) * | Rel.<br>Density<br>(%) | Bending<br>Streng.<br>(MPa) | K <sub>IC</sub><br>(MPa<br>m <sup>1/2</sup> ) |
|-----------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------|---------------------------|------------------------|-----------------------------|---|
|                 | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrSiO <sub>4</sub> |                           |                        |                             |   |
| This<br>Invent. | 85.0                           | 5.0                            | 5.0                           | 5.0                | 1750                      | 98.6                   | 980                         | 7.9   |
|                 | 85.0                           | 5.0                            | 5.0                           | 5.0                | 1800                      | 99.1                   | 1010                        | 8.1   |
|                 | 89.0                           | 5.0                            | 5.0                           | 1.0                | 1800                      | 98.7                   | 995                         | 7.9   |
|                 | 89.5                           | 5.0                            | 5.0                           | 0.5                | 1800                      | 98.6                   | 990                         | 7.7   |
|                 | 89.8                           | 5.0                            | 5.0                           | 0.2                | 1800                      | 98.5                   | 980                         | 6.9   |
|                 | 90.0                           | 2.5                            | 2.5                           | 5.0                | 1750                      | 97.5                   | 950                         | 7.7   |
|                 | 90.0                           | 2.5                            | 2.5                           | 5.0                | 1800                      | 97.7                   | 950                         | 7.9   |
| Compar.         | 90.0                           | 5.0                            | 5.0                           | ---                | 1750                      | 98.5                   | 870                         | 6.7   |
|                 | 90.0                           | 5.0                            | 5.0                           | ---                | 1800                      | 98.5                   | 980                         | 6.8   |

\* Maintained for 4 hours.

98-0254 / K-1415

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-193666

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 04 B 35/58

識別記号 庁内整理番号  
102 H 8821-4C  
102 S 8821-4C

⑭ 公開 平成3年(1991)8月23日

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全6頁)

⑮ 発明の名称 窒化珪素質セラミックスの製造方法

⑯ 特 願 平1-330195

⑰ 出 願 平1(1989)12月20日

⑱ 発 明 者 故 田 茂 愛知県常滑市豊江本町3丁目6番地 株式会社イナックス内  
⑲ 発 明 者 三 浦 正 嗣 愛知県常滑市豊江本町3丁目6番地 株式会社イナックス内  
⑳ 発 明 者 飯 島 英 雄 愛知県常滑市豊江本町3丁目6番地 株式会社イナックス内  
㉑ 出 願 人 株式会社イナックス 愛知県常滑市豊江本町3丁目6番地  
㉒ 代 理 人 弁理士 吉田 和夫

明 細 書

1. 発明の名称

窒化珪素質セラミックスの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 主成分としての窒化珪素の粉末及び平均粒径0.1~5μmのジルコン粉末を含有し且つ焼結時に該ジルコンの分解温度以下で焼結を生成する焼結用原料粉末混合物を出発原料とし、該ジルコンが焼結する温度以上で焼結して窒化珪素粉末の境界ガラス相中に正方晶ジルコニアを均一分散させて成る焼結体を得ることを特徴とする窒化珪素質セラミックスの製造方法。

(2) 前記ジルコン粉末を0.5~20重量%の範囲で含有させたことを特徴とする請求項(1)に記載の窒化珪素質セラミックスの製造方法。

(3) 前記焼結用原料粉末混合物中に酸化物系焼結助剤を含有させたことを特徴とする請求項(1)又は(2)に記載の窒化珪素質セラミックスの製造方法。

(4) 前記酸化物系焼結助剤を1~25重量%の

範囲で含有させたことを特徴とする請求項(1)に記載の窒化珪素質セラミックスの製造方法。

(5) 前記酸化物系焼結助剤が、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、スピネル及び角上型元素酸化物の一種以上から成り、且つ少なくとも $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $TiO_2$ の何れかを含有することを特徴とする請求項(3)又は(4)に記載の窒化珪素質セラミックスの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は窒化珪素質セラミックスの製造方法に係り、詳しくはその特性改善のための技術手段に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

窒化珪素質セラミックスは、剛い、強い、脆い、熱膨張係数が小さい等の特性を有することから、高硬度、高剛性、高耐摩耗が要求される分野への応用が活発に研究されている。

ところでこの窒化珪素質セラミックスは固有脆性が強く、イオン結合性の強い酸化物系マ

ミックスと異なって導電材料であり、そこでかかる電化装置用セラミックスを焼結する際、通常、各種の助剤が用いられる。この焼結助剤は、焼結時に液相をつくらせて粒子と粒子との間を溶かし、焼結を助けて緻密化を導く。

ところでこういった助剤を用いて焼結したセラミックスの機械的性質は、粒界に存在するガラス相の性質により大きく左右される。そこでこれら粒界のガラス相を強化することにより、セラミックスの機械的性質を向上させることが行われている。その一方法として、焼結用原料粉末混合物中にジルコニア ( $ZrO_2$ ) 粉末を添加し、焼結により粒界のガラス相中に  $ZrO_2$  を分散させる方法が用いられている。

しかしながら  $ZrO_2$  粉末を添加する場合、かかる  $ZrO_2$  粉末としてある程度粒径の大きなものを用いざるを得ず、この場合一定の効果を導くためにはその添加量を多くしなければならぬ。而して添加量を多くすると、原料粉末混合物を焼結後冷却する際、正方晶のジルコニアが単斜晶に相転位し

てしまい、その際の体積膨張によりマトリックス中にマイクロクラックを発生させてしまう。

尤もジルコニアとして数種な粒子を用いることも場合により可能であるが、この場合にはジルコニア粒子を均一に分散させることが困難となり、効果が下減する。

一方、焼結時に熱分解してジルコニアを生ずる化合物、例えばジルコニウムの水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等を添加する方法も可能である。

しかしながらこれら化合物は分解によりガスを発生させ、そのガスが焼結体に悪影響を及ぼす問題がある。またこれら化合物は、焼結の際に分解して数種なジルコニア粒子を生ずるものの、その分解は焼結が生ずる温度より低い温度で行われるため、生じた数種なジルコニア粒子が均一に分散せず、引き続き加熱昇温過程で大きな粒子に成長してしまふ。而してジルコニアが最大粒子に成長してしまふと、焼結時に正方晶となったジルコニアが冷却により再び単斜晶に相転位してし

まう、マトリックス中にクラックを発生させてしまう。

他方、アルミナセラミックスの分野においては、ジルコニアをジルコン ( $ZrSiO_4$ ) の形で原料粉末中に添加し、焼結時にジルコニア ( $ZrO_2$ ) を生成せしめて焼結体を強化する方法が知られている (特開昭 51-26558 号)。但しその強化機構は、焼結過程で単斜晶系から転位した正方晶系のジルコニア ( $ZrO_2$ ) が、焼結終了後の冷却過程で再び単斜晶系に転位し、その際の体積変化によりマトリックス中に圧縮応力を作用させ、以て結果、急冷時に生ずる応力に対するバイアスをもたらせることによるものとしている。また併せて、焼結時にジルコン ( $ZrSiO_4$ ) の分解生成物が  $41:01$  と反応してムライト ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) を生成し、これが焼結体の強化に関与することを示している。

他方特公昭 61-32274 号公報には、 $SiO_2$  をジルコニウムの水酸化物から成る原料粉末を用いて 0.2-0.05 μm まで磨砕し、その粉

末を 1700-1900°C の温度範囲で焼結する技術について開示がなされている。この手法により焼結性が向上することが示されているが、併しこの公報では  $ZrO_2$  の相転位に基づく強化機構については全く触れられておらず、上記焼結性が向上するのは、昇温過程により粉末粒子の表面が潤滑効果を得られ、それによって焼結性が改善されているものとしている。

(問題を解決するための手段)

本発明は以上の事情を考慮とし、従来ない高度な手法でジルコニア強化電化装置用セラミックスを得る方法を提供すべくなされたもので、その要旨は、主成分としての電化装置の粉末及び平均粒径 0.1-5 μm のジルコン粉末を含有し且つ焼結時に該ジルコンの分解温度以下で液相を生成する焼結用原料粉末混合物を原料とし、該ジルコンが熱分解する温度以上で焼成して電化装置粒子の粒界ガラス相中に正方晶ジルコニアを均一分散させて成る焼結体を得ることにある。

(作用及び発明の効果)

本発明においては、原料粉末混合物の焼結過程で先ず焼結が生じ、その後原料粉末混合物に含まれたジルコンが $ZrO_2$ と $SiO_2$ に分解する。その際に生成するジルコニア( $ZrO_2$ )は粒子径が極めて小さく、しかも既に焼結に焼結が生じているために、生成後速やかに焼結中に均一分散する。またその分解時において、 $Zr$ の水酸化物等の化合物と炭素ガスを発生させず、従ってガス発生による膨張は生じない。

さて焼結の際に生成する焼結の作用で、酸化ジルコニアは焼結に焼結出まり、そしてその焼結は焼結によりガラス相となる。尚してこのガラス相中には $ZrO_2$ が均一分散しているため、ガラス相が焼結的に強化され、従って得られたセラミックスの機械的強度(例えば曲げ強度、靱性)も良好となり、また焼結ガラス相中に $Zr$ が含まれているので耐薬品性も向上する。

ここで $ZrO_2$ は、焼結時の高温で正方晶となり、その後の焼結過程においても不安定な正方晶を保持し、得たガラス相を強化する。

焼結を促す、従って焼結体の焼結時にそのまま正方晶を保持してガラス相を焼結的に強化するのである。

尚、上述したようにアルミナセラミックスにおいてジルコンを添加することは知られているが、その強化機構とは上記した本発明の強化機構とは全く異なったものである。

また特公開 61-32274号においても、 $SiO_2$ にジルコニアの焼結体を含ませているが、これは焼結性を高めるための技術手段であって、その機構も本発明の焼結工程に基づいて粒子表面を特性な炭素膜とすることによるものであり、本発明とは基本的に異なっている。

本発明においては、ジルコンの粒径を $0.1\mu m \sim 5\mu m$ の範囲とする必要がある。これは $0.1\mu m$ より小さい場合には均一な混合が困難であり、また $5\mu m$ より大きくなると分解により生成するジルコニアが粗大となるからである。

ここで原料粉末混合物に含まれたジルコン

本発明の特徴は、原料粉末混合物に含まれたジルコンが、焼結の際に生成した後に分解してジルコニアを生成することであり、このために分解・生成した焼結のジルコニアが生成後速やかに焼結中に均一分散する。このためその後の焼結によって、生成した焼結のジルコニアが成長して粗大とならず、従って焼結体の焼結過程で正方晶ジルコニアの粒が再び単結晶に転位してマトリックス中にクラックを発生させるといった不良を生じない。

従って原料から得たジルコニアを焼結した場合、或いは $Zr$ の水酸化物焼結のように分解により散乱なジルコニアが生成してもまだ焼結が生じていないためにその後の焼結により粒成長してしまう場合には、焼結体の焼結過程でジルコニアが単結晶に転位してしまう恐れがあるが、本発明では分解により生じた散乱なジルコニア(転位する焼結粒子径よりも小さな粒径のもの)が焼結中に速やかに分散していくため、その後の焼結過程においてもかかるジルコニアが散

は初期としても作用し、この場合、酸化ジルコニアの $SiO_2$ 相及びジルコンが分解して生成した $SiO_2$ と $ZrO_2$ の一部が焼結を生成する。

かかるジルコンは、焼結の量で含有させることができるが、望ましい範囲は $0.5 \sim 20$ 重量%の範囲であり、最も好ましいのは $1 \sim 10$ 重量%の範囲である。

また本発明では、初期として焼結の酸化物質系焼結を含有させることも有効である。かかる酸化物質系焼結を含有させることによって、焼結時に焼結クラックが生成するため、ジルコンがより低い温度で分解するようになり、従って含有させたジルコンがより有効に働くようになる。この酸化物質系焼結の望ましい含有量範囲は $1 \sim 25$ 重量%であり、特に好ましいのは $2 \sim 15$ 重量%の範囲である。

この酸化物質系焼結としては、 $Al_2O_3$ 、 $FeO$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、スズ酸及び角上酸元素酸化物の1種以上から成るものが良く、特にその中に $TiO_2$ を含んだものが効果が高い。また $Al_2O_3$ 、

1.0, 1.0)の少なくとも何れかを含むものも得られた効果が得られる。

(実施例)

次に本発明の効果を更に明確にすべく、以下にその実施例を記述する。但しこれはあくまで本発明の一具体例であって、本発明はその主旨を逸脱しない範囲において、種々変更を加えた態様で実施可能なものである。

(実施例1)

平均粒径0.8 $\mu$ mの窒化珪素原料粉末と平均粒径1 $\mu$ mのジルコン粉末及び平均粒径0.4 $\mu$ mのアルミナ粉末を、第1表に示す量でエタノール中でボールミルにより24時間混合し、乾燥後真空状態で混合粉末を得た。これを均質圧力プレスにより、プレス圧31/cg<sup>2</sup>で80×50×5mmに成形し、真空雰囲気中にて第1表に示す温度で焼成した。得られた焼結体の相対密度、3点曲げ強度、破壊靱性(1F法)の測定を行ったところ、第1表に示す結果を得た。尚、比較のためにジルコンを含有しない試料についても同様の

実験を行った。

(以下空白)

(実施例2)

平均粒径0.8 $\mu$ mの窒化珪素原料粉末と平均粒径1 $\mu$ mのジルコン粉末及び平均粒径0.4 $\mu$ mのアルミナ粉末と粒径1 $\mu$ m以下が70%を占めるイットリア粉末を第2表に示す割合で混合し、上記第1実施例と同様の処理、同様の測定を行った。結果を第2表に示してある。

(以下空白)

第1表

|       | 混合(重量%)                        |                                |                    | 焼成温度<br>(°C) | 相対密度<br>(%) | 曲げ強度<br>(MPa) | K <sub>IC</sub><br>(MPa <sup>1/2</sup> m) |
|-------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------|--------------|-------------|---------------|---|
|       | Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrSiO <sub>4</sub> |              |             |               |   |
| 4 実施例 | 85                             | 7.5                            | 7.5                | 1850         | 92.0        | 650           | 6.8                                       |
|       | 90                             | 5.0                            | 5.0                | 1800         | 93.0        | 620           | 6.4                                       |
|       | 90                             | 7.5                            | 2.5                | 1850         | 91.5        | 590           | 6.6                                       |
| 比較例   | 85                             | 15                             | —                  | 1850         | 93.4        | 480           | 5.1                                       |

・ 収粉時間4時間



第 2 表

| 成分 (重量%) | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrSiO <sub>4</sub> | 焼成温度<br>(°C) * | 相対強度<br>(%) | 曲げ強度<br>(MPa) | K <sub>IC</sub><br>(MPa <sup>1/2</sup> ) |
|----------|------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------|----------------|-------------|---------------|--|
|          |                  |                                |                               |                    |                |             |               |  |
| 4 発明例    | 85               | 5.0                            | 5.0                           | 5.0                | 1750           | 98.6        | 980           | 7.9                                      |
|          | 85               | 5.0                            | 5.0                           | 5.0                | 1800           | 99.1        | 1010          | 3.1                                      |
|          | 90               | 2.5                            | 2.5                           | 5.0                | 1750           | 97.5        | 950           | 7.7                                      |
|          | 90               | 2.5                            | 2.5                           | 5.0                | 1800           | 97.7        | 950           | 7.9                                      |
| 比較例      | 90               | 5                              | 5                             | —                  | 1750           | 98.5        | 870           | 6.7                                      |

\* 焼成時間 4 時間

特開平3-193666(5)

これら第1表、第2表の結果より、本発明例のものはジルコンを添加していない比較例のものに比べて強度、破壊靱性値において優れていることが解る。

特許出願人 株式会社 イナックス  
代理人 井理士 吉田 和夫

戸部和正 審 (自署)

平成3年 3月19日

特許庁長官 横 松 敏 殿

1. 事件の表示

平成1年特許第330195号

2. 発明の名称

酸化珪素質セラミックスの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特 許 出 願 人

住所 愛知県常滑市豊江本町3丁目6番地

名称 (047) 株式会社 イナックス

4. 代理人 電話 052-451-9300

住所 名古屋市中村区椿町1番3号

第一地産ビル904号 〒453

氏名 井理士 (8944) 吉田 和夫

5. 補正の対象

(1) 明細書の発明の詳細な説明の欄



特許庁  
マ-322

6. 補正の内容

(1) 明細書第13頁の第1表の内容を別紙第1表の内容に補正する。

(2) 明細書第15頁の第2表の内容を別紙第2表の内容に補正する。

表 1 A

|     | 成分 (重量%)         |                                |                    | 燒成溫度<br>(°C) * | 相對強度<br>(%) | 面付強度<br>(MPa) | K <sub>IC</sub><br>(MPa <sup>1/2</sup> /m) |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------|----------------|-------------|---------------|--|
|     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrSiO <sub>4</sub> |                |             |               |  |
| 試料  | 85.0             | 7.5                            | 7.5                | 1850           | 92.0        | 650           | 6.6  |
| 試料  | 85.0             | 10.0                           | 5.0                | 1850           | 92.9        | 635           | 6.5  |
| 試料  | 85.0             | 14.0                           | 1.0                | 1850           | 93.4        | 550           | 5.5  |
| 試料  | 85.0             | 14.5                           | 0.5                | 1850           | 93.4        | 520           | 5.2  |
| 試料  | 85.0             | 14.7                           | 0.2                | 1850           | 93.4        | 475           | 5.1  |
| 試料  | 90.0             | 5.0                            | 5.0                | 1800           | 93.0        | 620           | 6.4  |
| 試料  | 90.0             | 7.5                            | 2.5                | 1850           | 91.5        | 590           | 6.6  |
| 比較例 | 85.0             | 15.0                           | —                  | 1850           | 93.4        | 480           | 5.1  |

\* 燒成時間 4 時間

表 2 A

|     | 成分 (重量%)         |                                |                    | 燒成溫度<br>(°C) * | 相對強度<br>(%) | 面付強度<br>(MPa) | K <sub>IC</sub><br>(MPa <sup>1/2</sup> /m) |
|-----|------------------|--------------------------------|--------------------|----------------|-------------|---------------|--|
|     | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | ZrSiO <sub>4</sub> |                |             |               |  |
| 試料  | 85.0             | 5.0                            | 5.0                | 1750           | 98.6        | 980           | 7.9  |
| 試料  | 85.0             | 5.0                            | 5.0                | 1800           | 99.1        | 1010          | 8.1  |
| 試料  | 89.5             | 5.0                            | 5.0                | 1800           | 98.7        | 985           | 7.9  |
| 試料  | 89.8             | 5.0                            | 5.0                | 1800           | 98.6        | 990           | 7.7  |
| 試料  | 90.0             | 2.5                            | 5.0                | 1800           | 98.5        | 980           | 6.9  |
| 試料  | 90.0             | 2.5                            | 5.0                | 1750           | 97.5        | 950           | 7.7  |
| 試料  | 90.0             | 2.5                            | 5.0                | 1800           | 97.7        | 950           | 7.9  |
| 比較例 | 90.0             | 5.0                            | 5.0                | 1750           | 98.5        | 870           | 6.7  |
| 比較例 | 90.0             | 5.0                            | 5.0                | 1800           | 98.5        | 980           | 6.8  |

\* 燒成時間 4 時間